

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024789 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 8/04, B82B 1/00, B01J 20/26, G01N 37/00, 33/53, C01B 31/02, H01L 29/12, H01M 8/02

CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目1番8号 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002603

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 5 日 (05.03.2003)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木島 剛 (KI-JIMA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒889-2153 宮崎県 宮崎市 学園木花台南2丁目17-12 Miyazaki (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大阪市 北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-264771 2002 年 9 月 10 日 (10.09.2002) JP

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

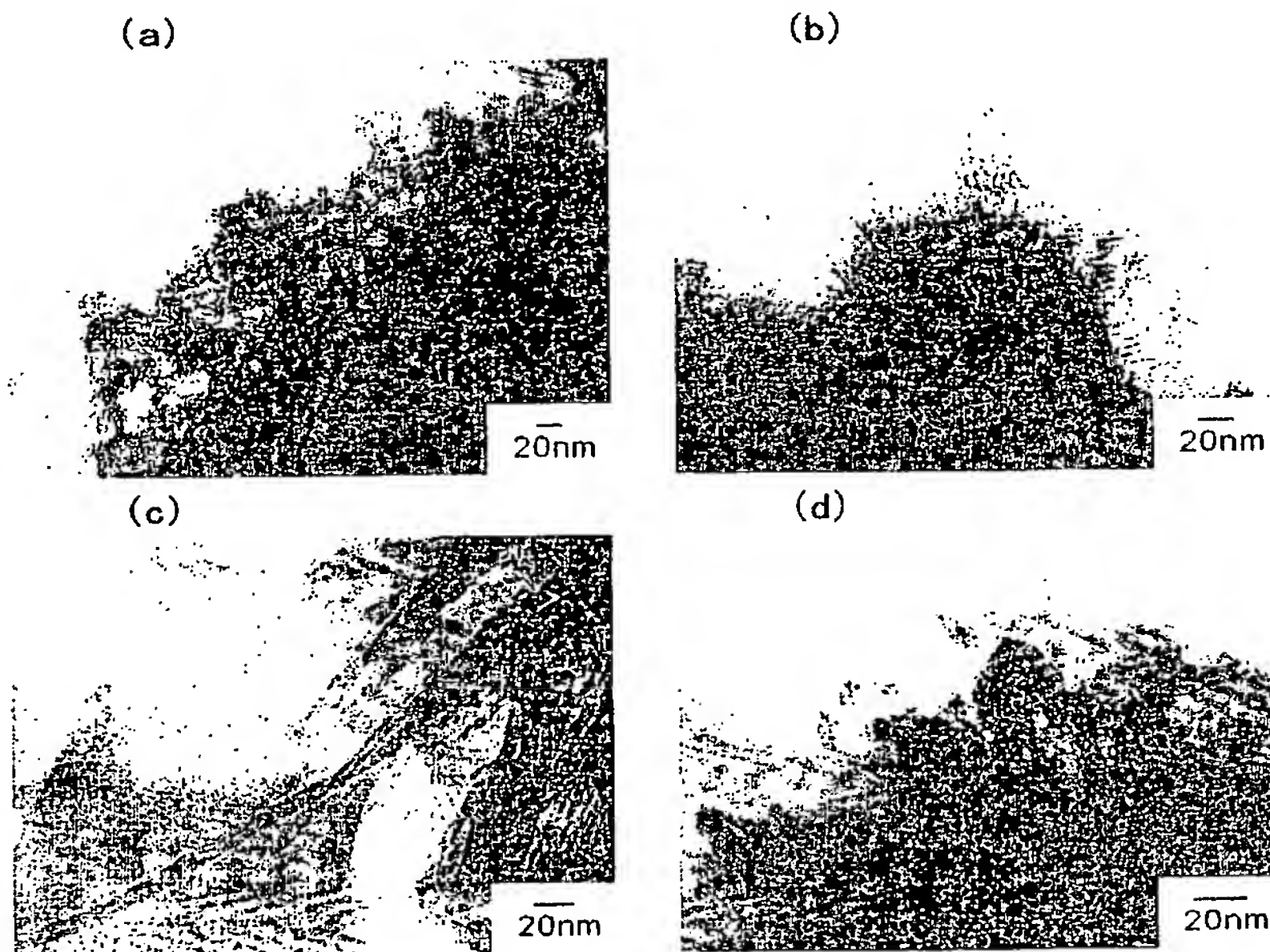
規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

[続葉有]

(54) Title: PHENOLIC POLYMER NANOTUBE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: フェノール系高分子ナノチューブおよびその製造方法



(57) Abstract: A phenolic polymer nanotube having a specific shape. It is obtained by conducting: a reaction step in which at least one monomer selected from the group consisting of phenols and derivatives thereof is reacted with aldehyde monomer in the presence of a basic condensation agent; a treatment step in which the precursor obtained in the reaction step is treated with a strong base; and a polymerization step in which the reactive precursor obtained in the treatment step is polymerized by dropping it into an aqueous solution containing the monomer and a surfactant.

(57) 要約: 特定形状のフェノール系高分子ナノチューブは、塩基性縮合剤の存在下で、フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーと、アルデヒドモノマーとを反応させる反応工程と、上記反応工程によって得られ

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/024789 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する
申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

た前駆体を強塩基で処理する処理工程と、上記処理工程によって得られた反応前駆体を、上記モノマーと界面活性
剤とを含む水溶液に滴下して重合させる重合工程とを行うことにより得られる。

明 細 書

フェノール系高分子ナノチューブおよびその製造方法

技術分野

本発明は、高性能分離剤、吸着剤、物質貯蔵剤、生化学成分分析マイクロチップ用分離剤、DNAチップ用DNAカプセル化材、チューブ状および繊維状カーボン材料の前駆体、チューブ状、ワイヤ状、繊維状等の特異形状を有する無機・金属・高分子材料製造用鑄型剤、分子素子、等に用いられる、フェノール-アルデヒド類系共重合体を骨格成分とする新規なナノチューブ状組成物及びその製造方法に関するものである。

背景技術

高分子物質は、一般に、ポリエチレンのような結晶性高分子とポリメチルメタクリレートのような無定形高分子とに大別される。しかし、いずれの高分子物質の場合でも、その組織内には、組成や生成履歴等によって決まる細孔が形成されている。例えば、結晶性高分子の非晶質相と無定形高分子固体とは、内部に、小分子サイズの細孔を有しており、気体透過膜または特定気体の遮断あるいは透過膜等として利用されている。また、無定形高分子の一種で、モノマーの直接重合または線状高分子の架橋によって得られる網状高分子は、溶媒に浸すと膨潤して、架橋度に応じた細孔を形成するため、各種物質のゲルろ過材、薬剤の貯蔵剤・徐放材等として用いられる。

しかしながら、固体高分子構造内あるいはその膨潤構造中に形成され

る細孔は、構造の無定形性のために、そのサイズが均一ではなく、細孔径の分布がかなり広い。そのため、高分子物質の組織体の細孔分布を狭くし、高精度の物質分離・分析への応用を可能にする技術の創出が望まれている。

- 5 一方、フェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを酸またはアルカリで縮合させて得られる油状または固体状の無定形高分子であるフェノール樹脂は、その熱硬化性を利用して、樹脂単独またはアルコールに溶かしたワニス、または木粉、染料等とともに硬化剤を加えて処理することにより、接着剤、絶縁積層板、化粧板等に用いられてきた。
- 10 これらはいずれも液状または固体高分子としての流動性、接着性、熱硬化性、成形性を応用したものである。

- そして、ナノスケールの均一な細孔を有するポーラス材料の合成法は、無機材料分野において初めて開発された。1992年、M o b i l 社は界面活性剤を鋳型として2～8 nmのハニカム状メソ細孔を有するメソ
- 15 ポーラスシリカを創製することに成功している（非特許文献1参照）。その後、上記と同様の手法により、シリカ以外の種々の金属酸化物や硫化物を骨格成分とする多種類のメソ多孔体が相次いで、本願発明者等によって合成されている（非特許文献2参照）。

- また、本願発明者等は、さらに、ドデシル硫酸イオンを鋳型として、
- 20 尿素を用いる均一沈澱法により生成した複合体を作製し、ついで鋳型イオンを酢酸イオンで交換することにより、六方構造型希土類酸化物メソ多孔体を得ている（非特許文献3、非特許文献4参照）。

 また、外径が数nm～数百nm、内径が十分の数nm～数十nmの中空管状の形態をもつ構造体は、ナノチューブと呼ばれ、天然にもこのよ

うな構造体が産出していることが知られている。クリソタイル、イモゴライト等の珪酸塩鉱物がその例であり、ナノチューブ構造を有してなるものであることが報告されている。人工の無機ナノチューブの最初の例は、1991年にアーク電極の析出物として発見されたカーボンナノチューブである（非特許文献5参照）。以後、同様な高温反応により窒化ホウ素やB-C-Nなどの窒化物（非特許文献6参照）や、硫化タングステン（非特許文献7参照）、硫化モリブデン（非特許文献8参照）等の硫化物系ナノチューブの合成例が報告されている。

さらに、近年、前述した鑄型合成法が無機ナノチューブの合成にも応用され、酸化バナジウム（非特許文献9参照）、シリカ（非特許文献10参照）、チタニア（非特許文献11参照）等の酸化物系ナノチューブが相次いで報告されている。本願発明者らも、上述したドデシル硫酸イオンを鑄型として尿素を用いる均一沈澱法の反応条件を拡張適用することにより、希土類酸化物ナノチューブの合成に成功している（非特許文献12参照）。

有機物質系についても、ナノチューブの構造体として、円筒状細孔が主として六方状に配列したハニカム構造体と孤立したチューブ状構造体との両方が知られている。例えば、D-アミノ酸とL-アミノ酸とが交互に結合したD, L-ポリペプチド分子は、螺旋状に巻いた β -ヘリックス構造をとり、例えば、内径約0.33 nmの中空構造を形成している（非特許文献13参照）。環状のD, L- α -ペプチドも、逆平行 β 構造型の水素結合により上下につながった円筒状ユニットが集合して、0.7~0.8 nmあるいは1.3 nmの細孔径をもつハニカム構造を形成することが報告されている（非特許文献14、非特許文献15参照）。

直線分子のオリゴフェニールアセチレンは、螺旋状に折れ曲がり、直径約 0.4 nm の円筒状空洞が配列したハニカム構造を形成し（非特許文献 16 参照）、大環状分子のヘキサフェニールアセチレンは、細孔径約 0.9 nm のハニカム構造を形成する（非特許文献 17 参照）ことが報告されている。

鑄型法を用いた合成例もある。安息香酸の m, m', p 位を末端にアクリル基を付加したアルコキシ基で置換した扇形分子とベンゾトリエイミダゾールとを反応させて液晶様メソ複合体とし、ついで UV 照射によりアルキル鎖を架橋後、ベンゾトリエイミダゾール核をメタノール／塩酸混合溶液で溶解除去することにより、 $a = 3.78$ nm の六方構造多孔体を得られている（非特許文献 18 参照）。さらに、骨格に A1 を導入したメソポーラスシリカ（A1-MCM-48）を鑄型として、細孔構造を有するフェノール／ホルムアルヒド樹脂が合成されている（非特許文献 19 参照）。また、カチオン界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムイオン集合体を鑄型とする同系の反応により、層状構造ならびにやや乱れた六方構造を有するフェノール／ホルムアルヒド高分子複合体が得られているが、多孔質化（チューブ化）には至っていない（非特許文献 20 参照）。

他方、孤立したナノチューブとしては、内径 0.6 ~ 0.9 nm のシクロデキストリン分子を頭一頭、尾一尾結合で交互につないだチューブ状ポリマーが合成されている（非特許文献 21 参照）。イソプレン、シンナモイルエチルメタクリル酸 t-ブチルアクリル酸の 1 : 1 : 6 トリブロックコポリマーでできた円筒状ミセルに UV 照射後、その中心核のイソプレンをオゾン分解することにより、外径 22 nm および 65 nm

(内径不祥)のチューブが得られている(非特許文献22参照)。さらに、グルコースを親水基、長鎖フェノールを疎水基とする界面活性剤分子を反応させ、内径10～15nm、外径40～50nmの脂質ナノチューブも得られている(非特許文献23参照)。

5 また、本願発明者らは、最近、難黒鉛化性のフラン樹脂モノマーであるフルフリルアルコールを界面活性剤存在下、酸触媒を用いて重合して得られる球状粒子を高温焼成すると、特異な長周期構造とマクロ配向構造をもつ黒鉛様カーボンが生成することを見だし、フルフリルアルコールの重合構造が界面活性剤による鋳型効果の影響を受けるとの知見を得ている(非特許文献24参照)。

10 しかしながら、有機ナノ多孔体としては、その多くは円筒状細孔が六方状に配列したハニカム構造体であり、孤立したチューブ状構造体の例は極めて限られている。しかも、既知の有機ナノ多孔体の内径は、ハニカム構造体を含めて、すべて1.3nm以下または10nm以上である。

15 従って、上記従来に報告されている文献では、特定の範囲内、すなわち、内径が1.3nmより大きく10nmより小さい範囲にある、有機系高分子系ナノチューブの示唆ならびに開示は全くない。換言すると、上記特定の内径を有する有機高分子系ナノチューブは得られていない。

20 従って、特定の内径の分布を有する有機系高分子系ナノチューブおよびその製造方法が望まれている。

 本発明は、上記従来の問題に鑑みなされたものであり、その目的は、特定の形状を有するフェノール系高分子ナノチューブおよびその製造方法を提供することにある。

〔非特許文献1〕

C. T. Kresge ほか 4 名、Nature、359、710～712 (1992)

〔非特許文献 2〕

木島剛ほか 1 名、J. Soc. Inorg. Mater、8、3～16 (2001)

〔非特許文献 3〕

5 M. Yada ほか 3 名、Inorg. Chem、37、6470～6475 (1998)

〔非特許文献 4〕

M. Yada ほか 3 名、Angew. Chem. Int. Ed、38、3506～3509 (1999)

〔非特許文献 5〕

S. Iijima、Nature、364、56～58 (1991)

10 〔非特許文献 6〕

E. J. M. Hamolton ほか 5 名、Science、260、659～661 (1993)

〔非特許文献 7〕

R. Tenne ほか 3 名、Nature、360、444～446 (1992)

〔非特許文献 8〕

15 Y. Feldman ほか、Science、267、222～225 (1995)

〔非特許文献 9〕

M. E. Spahr ほか 5 名、Angew. Chem. Int. Ed、37、1263～1265 (1998)

〔非特許文献 10〕

M. Adachi ほか 2 名、Langmuir、15、7097～7100 (1999)

20 〔非特許文献 11〕

H. Imai ほか 4 名、J. Mater. Chem、9、2971 (1999)

〔非特許文献 12〕

M. Yada ほか 4 名、Adv. Mater.、14、309～313 (2002)

〔非特許文献 13〕

P. Desantis ほか、Macromolecules、7、52 (1974)

〔非特許文献 1 4〕

M. R Ghadlri ほか 4 名、Nature、366、324～327 (1993)

〔非特許文献 1 5〕

5 K, Khazaomovic ほか、J. J. Am. Chem. Soc.、116、6011 (1994)

〔非特許文献 1 6〕

J. C. Nelson ほか 3 名、Science、277、1793～1796 (1997)

〔非特許文献 1 7〕

D. Venkataranlan ほか 3 名、Nature、371、591～593 (1994)

10 〔非特許文献 1 8〕

K. Kim ほか 6 名、Angew. Chem. Int. Ed.、40、2669～2671 (2001)

〔非特許文献 1 9〕

J. Lee ほか 4 名、Chem. Commun.、2177 (1999)

〔非特許文献 2 0〕

15 I. Moriguchi ほか 5 名、Chem. Lett.、1171～1172 (1999)

〔非特許文献 2 1〕

A. Harada ほか 1 名、Nature、364、516～518 (1993)

〔非特許文献 2 2〕

S. Stewart ほか 1 名、Angew. Chem., Int. Ed.、39、340～344 (2000)

20 〔非特許文献 2 3〕

G. John ほか 4 名、Adv. Mater.、13、715～718 (2001)

〔非特許文献 2 4〕

魚田将史ほか 3 名、日本化学会第 8 0 回秋季年会講演予稿集、70
(2001)

発明の開示

発願発明者等は、フェノールとフラン系モノマーとを組み合わせた共重合系において、より有効な鑄型効果が発揮されるとの着想のもとに、
5 高分子ナノチューブの製造を実現すべく、反応に用いるモノマー（フラン系モノマー）、触媒及び界面活性剤の種類ならびに反応条件について鋭意検討した結果、例えば、フラン系モノマーとアルデヒドを重合させる際に、特定の触媒を用いることにより、重合反応を温和に進行させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 すなわち、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、上記目的を達成するために、フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも1種類のアルデヒドモノマーとの共重合体を含み、内径が1.5
～5 nmの範囲内であり、かつ、厚さが1.5～5 nmの範囲内であることを特徴としている。

15 本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、上記厚さが1.5～2.5 nmの範囲内である構成がより好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、上記内径が1.5～2.5 nmの範囲内であり、厚さが3～5 nmの範囲内であることがより好ましい。

20 本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、長さが10 nm以上である構成がより好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、分離剤、吸着剤または貯蔵剤として用いられる構成がより好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、DNAチップまたはタンパク質チップのマイクロチップ用分離剤として用いられる構成がより好ましい。

5 本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、参照用一本鎖DNAを個別に隔離するためのカプセル化材として用いられる構成がより好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、チューブ状および繊維状カーボン材料の前駆体として用いられる構成がより好ましい。

10 本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、チューブ状、ワイヤ状または繊維状の形状を有する無機、金属、または高分子材料を製造するための鑄型剤として用いられる構成がより好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、電子回路用分子素子として用いられる構成がより好ましい。

15 本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、さらに、燃料電池用電解質として用いられる構成がより好ましい。

上記の構成によれば、本発明のフェノール系高分子ナノチューブは、上記モノマーとアルデヒドモノマーとの共重合体を骨格として、内径が1.5～5nmの範囲内であり、かつ、厚さが1.5～5nmの範囲内である。従って、上記特定の形状を有しているため、本発明のフェノール系高分子ナノチューブを、従来にはない、上記のような新しい用途に用いることができる。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブの製造方法は、上記目的を達成するために、塩基性縮合剤の存在下で、フェノールおよびそ

の誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーと、アル
デヒド類から選ばれる少なくとも1種類のアルデヒドモノマーとを反応
させる反応工程と、上記反応工程によって得られた前駆体を強塩基で処
理する処理工程と、上記処理工程によって得られた反応前駆体を、上記
5 モノマーとアルキルアンモニウム塩およびアルキルアミンからなる群よ
り選ばれる1種類の界面活性剤とを含む水溶液に滴下して重合させる重
合工程とを含むことを特徴としている。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブの製造方法は、さら
に、上記重合工程では、上記水溶液を攪拌しながら重合する方法がより
10 好ましい。

本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブの製造方法は、さら
に、上記重合工程では、上記水溶液の液温を40～200℃の範囲内で
重合する方法がより好ましい。

上記の構成によれば、上記反応工程、処理工程および重合工程を行う
15 ことにより、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブを製造す
るようになっている。特に、反応工程および処理工程で、強塩基を作用
させることにより、重合を穏やかに進行させることができるので、特定
の形状を有するフェノール系高分子ナノチューブを製造することができる。
20

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載
によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照
した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

図1 (a) は、実施例1によって得られたフェノール系高分子ナノチューブの透過型電子顕微鏡画像を示す図面である。

図1 (b) は、実施例2によって得られた一部チューブ状構造体が混在したヘキサゴナル構造体の透過型電子顕微鏡画像を示す図面である。

5 図1 (c) は、実施例3によって得られたフェノール系高分子ナノチューブの透過型電子顕微鏡画像を示す図面である。

図1 (d) は、実施例4によって得られたフェノール系高分子ナノチューブの透過型電子顕微鏡画像を示す図面である。

10 図2 は、実施例1～4により得られたフェノール系高分子ナノチューブのX線回折画像を示す図面であり、図中aは、実施例1によって得られたフェノール系高分子ナノチューブ、図中bは、実施例2によって得られた一部チューブ状構造体が混在したヘキサゴナル構造体、図中cは、実施例3によって得られたフェノール系高分子ナノチューブ、図中dは、実施例4によって得られたフェノール系高分子ナノチューブのX線
15 回折画像を示す図面である。

図3 (a) は、実施例1により得られたフェノール系高分子ナノチューブのNMRスペクトルである。

図3 (b) は、NMRスペクトルの帰属を示す図面である。

図3 (c) は、上記ナノチューブの平均組成式を示す図面である。

20 図4 は、実施例1～4により得られたフェノール系高分子ナノチューブの赤外吸収スペクトル画像を示す図面であり、図中aは、実施例1によって得られたフェノール系高分子ナノチューブ、図中bは、実施例2によって得られた一部チューブ状構造体が混在したヘキサゴナル構造体、図中cは、実施例3によって得られたフェノール系高分子ナノチューブ

ブ、図中 d は、実施例 4 によって得られたフェノール系高分子ナノチューブの赤外吸収スペクトル画像を示す図面である。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明の実施の一形態について以下に説明する。

10 本発明は、前記の従来技術の欄にて紹介、列挙したナノチューブに関する多岐にわたる研究報告、先行技術を念頭に置きつつ、これらとは異なる新規な組成、新規なサイズ、新規な物性を有するナノチューブを提供しようというものである。特に、その骨格を、フェノールを主成分の
15 ひとつとする高分子組織で構成し、しかも特定の形状であるの極めて薄型のナノチューブ状とすることにより、ナノチューブ構造特有の分子ふるい能、物質貯蔵能、物質輸送能、分子カプセル能を有し、かつ、その電子構造と骨格形状に由来する化学的、電気的、光学的に優れた機能とを特異的に発現させてなるナノチューブを提供するものである。また、
20 これによって、化学、電子、情報、環境、バイオ分野の技術革新に寄与する新規素材を提供するものである。

 具体的には、本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも 1 種類のアル
25 デヒドモノマーとの共重合体を骨格とし、内径が 1.5 ～ 5 nm の範囲内であり、かつ、厚さが 1.5 ～ 5 nm の範囲内である構成である。

 上記フェノールおよびその誘導体（モノマー）は、フェノール骨格を有するものであればよく、特に限定されるものではない。上記フェノールおよびその誘導体としては、具体的には、例えば、フェノール、2-

メチルフェノール（*o*-クレゾール）、3-メチルフェノール（*m*-クレゾール）、4-メチルフェノール（*p*-クレゾール）および2,3-ジメチルフェノール等が挙げられる。これらフェノールおよびその誘導体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

上記アルデヒド類（アルデヒドモノマー）とは、アルデヒド基（-CHO）を有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。上記アルデヒド類としては、具体的には、例えば、フルフラール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクリルアルデヒドおよびベンズアルデヒド等が挙げられる。これらアルデヒド類は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示のアルデヒド類のうち、チューブ構造の形成のし易さの点で、フルフラールがより好ましい。

本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、上記フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも1種類のアルデヒドモノマーとの共重合体を骨格としている。そして、その内径が1.5～5 nmの範囲内であり、かつ、厚さが1.5～5 nmの範囲内である。

上記フェノール系高分子ナノチューブの内径の下限值としては、1.5 nm以上が好ましく、2 nm以上がより好ましい。一方、上記フェノール系高分子ナノチューブの内径の上限値としては、5 nm以下が好ましく、3 nm以下がより好ましい。

なお、上記フェノール系高分子ナノチューブの好適な内径は、用いる用途によって異なる。具体的には、例えば、タンパク質の分離としては

3 ~ 5 nm の範囲内がより好ましく、例えば、内分泌攪乱物質の一つであるノニールフェノールの捕集であれば、2 ~ 3 nm の範囲内がより好ましい。また、上記内径は界面活性剤の長さを変える、または、膨潤剤の添加により 2 ~ 5 nm の範囲内で可変させることができる。

5 また、上記フェノール系高分子ナノチューブの厚さの下限值としては、1.5 nm 以上が好ましく、2 nm 以上がより好ましい。上記下限値が 1.5 nm よりも小さい場合には、強度が弱くなるため好ましくない。一方、上記フェノール系高分子ナノチューブの厚さの上限値としては、5 nm 以下が好ましく、3 nm 以下がより好ましい。

10 また、上記フェノール系高分子ナノチューブの長さは、材料の利用率の点では、1.5 ~ 3 nm の範囲内がより好ましい。しかし、上記フェノール系高分子ナノチューブの好適な長さは、用いる用途によって異なり、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、分離・捕集の用途の場合には、分離能等を十分に発揮させるため、10 nm 以上がより好ましく、例えば、物質輸送の用途として用いる場合には、100 nm
15 m 以上がより好ましい。

本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブの製造方法は、塩基性縮合剤の存在下で、フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる
20 少なくとも 1 種類のアルデヒドモノマーとを反応させる反応工程と、上記反応工程によって得られた前駆体を強塩基で処理する処理工程と、上記処理工程によって得られた反応前駆体を、上記モノマーとアルキルアンモニウム塩およびアルキルアミンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の界面活性剤とを含む水溶液に滴下して重合させる重合工程とを

含む方法である。

上記反応工程では、フェノールおよびその誘導体からなる群、すなわち、フェノール類より選ばれる少なくとも1種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも1種類のアルデヒドモノマーとを、塩基性縮合剤の存在下で重合する。

上記塩基性縮合剤としては、具体的には、例えば、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等が挙げられる。上記例示の塩基性縮合剤のうち、アルカリ塩として沈殿しにくいという点で水酸化ナトリウムがより好ましい。これら塩基性縮合剤は、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

上記モノマーとアルデヒドモノマーとの、混合割合としては、上記モノマー1モルに対して、アルデヒドモノマーを1～3モルの範囲内で混合することがより好ましく、2モル混合することが特に好ましい。

また、塩基性縮合剤の添加量としては、上記モノマー1モルに対して、0.01～0.1モルの範囲内で添加することがより好ましく、0.05モル添加することが特に好ましい。

上記範囲内のモノマー、アルデヒドモノマーおよび塩基性縮合剤を添加混合して反応させることにより、該反応を緩やかに進行させることができるので、比較的、低重合度のオリゴマー（前駆体）を得ることができる。すなわち、上記反応工程では、フェノール類（モノマー）とアルデヒド類（アルデヒドモノマー）とを、塩基性縮合剤（アルカリ性触媒）の存在下で重合させることにより、重合反応を穏やかに進行させ、低重合度のオリゴマーを生成させる。これにより、最終的に得られるフェノール系高分子ナノチューブの内径（細孔径）および厚さを好適に制

御することができる。なお、上記反応工程で、モノマーとアルデヒドモノマーとの共重合を、酸性縮合剤（酸性触媒）下で行うと重合反応が急速に進行して高重合度の固体高分子が生成し、これを同様に処理してもナノチューブは生成せず好ましくない。

5 上記反応工程における反応条件について説明する。反応を行う際には、溶液を攪拌しながら、反応させることがより好ましい。また、反応温度としては、40～100℃の温度範囲内がより好ましく、80℃で反応を行うことがさらに好ましい。反応時間としては、5～20時間の範囲内がより好ましく、15時間反応させることがさらに好ましい。

10 処理工程では、上記反応工程で得られた低重合度のオリゴマー（前駆体）を強塩基で処理することにより反応前駆体とする。具体的には、反応工程で得られた溶液状のオリゴマーに強塩基を加えることにより、オリゴマーを構成する芳香環に結合した水酸基をアニオン化する。

15 上記処理工程で用いる強塩基としては、具体的には、例えば、上記反応工程で例示した塩基性縮合剤と同じものが挙げられる。上記強塩基として、例えば、水酸化ナトリウムを用いて、水酸化ナトリウム水溶液の形態として使用する場合、その濃度としては、1モル／1～5モル／1の範囲内がより好ましい。なお、ここで用いる強塩基は、上記反応工程で使用した塩基性縮合剤と同じものでもよく、また、異なるものでもよい。

20 上記処理工程で加える強塩基の量は、原料（モノマー、アルデヒドモノマー）の種類によって変えることがより好ましい。具体的には、例えば、モノマーとしてフェノールを用いて、アルデヒドモノマーとしてフルフラールを用いる、フェノールフルフラール系の場合、上記反応工

程で使用した塩基性縮合剤と処理工程で添加する強塩基との合計量が、
上記モノマーの量に対して、より好ましくは90～100モル%の範囲
内にあることがより好ましく、さらに両者が等モルになるように強塩基
を添加することが特に好ましい。また、例えば、モノマーとしてフェノ
ールを用いて、アルデヒドモノマーとしてホルムアルデヒドを用いる、
フェノールーホルムアルデヒド系の場合、上記反応工程で使用した塩基
性縮合剤と処理工程で添加する強塩基との合計量が、上記モノマーの量
に対して、より好ましくは70～80モル%の範囲内、特に好ましくは
75モル%程度になるように強塩基を添加することがより好ましい。な
お、モノマーに置換基としてスルホ基等の酸性基を予め導入している場
合には、これをちょうど中和する量の強塩基をさらに加えることがより
好ましい。

上記反応系において、上記範囲内の強塩基を添加することにより、①
後述する重合工程で加えるモノマーがアニオン化して重合反応を阻害す
ることを防ぐことができる、②オリゴマーの電荷密度をやや低くしてナ
ノチューブ構造を良好に形成することができる。

重合工程では、処理工程により得られた反応前駆体を、上記モノマー
と界面活性剤と水との混合溶液中に滴下して、重合することにより本発
明にかかるフェノール系高分子ナノチューブを得る。上記重合工程で界
面活性剤を用いることにより、該界面活性剤が鑄型成分となって、チュ
ーブ状構造体を得ることができる。具体的には、反応前駆体および該重
合工程で添加するモノマーが、上記界面活性剤の棒状ミセル近傍に集ま
って重合することにより、チューブ状構造体を得ることができる。

上記重合工程で使用するモノマーは、反応前駆体反応に含まれるモノ

マーと同じものがより好ましい。しかし、上記重合工程で使用するモノマーは、反応前駆体に含まれるモノマーと必ずしも同じものでなくてもよい。上記重合工程で、上記反応工程で使したモノマーと同じものを使用することにより、反応前駆体に含まれるアニオン化されたオリゴマーと上記反応工程において未反応の残留アルデヒドモノマーと新たに添加したモノマー（フェノール類）との3つの成分の共重合化を進行させ、固体高分子化させることができる。また、混合溶液中に存在する鑄型成分（界面活性剤）の量が過剰になると、ヘキサゴナル構造体の生成が促進されるので、鑄型成分の添加量は低レベルに設定する必要がある。なお、界面活性剤の使用量については後述する。

上記界面活性剤としては、具体的には、例えば、アルキルアンモニウム塩またはアルキルアミンが挙げられる。上記アルキルアンモニウム塩としては、例えば、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。また、上記アルキルアミンとしては、例えば、セチルアミン、ドデシルアミン等が挙げられる。

上記重合工程にて、使用するモノマー、界面活性剤および水の量について以下に説明する。重合工程にて使用するモノマーの量としては、上記反応工程にて使用したモノマー（例えば、フェノール）1モルに対して0.1～0.2モルの範囲内がより好ましく、0.15モルが特に好ましい。また、上記界面活性剤（例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド）の量としては、上記反応工程にて使用したモノマー1モルに対して、0.05～1モルの範囲内がより好ましく、0.1モルが特に好ましい。また、水の量としては、上記反応工程にて使用したモノマ

ー 1 モルに対して、50～100モルの範囲内がより好ましく、80モルの範囲内が特に好ましい。すなわち、上記反応工程にて使用したモノマー 1 モルに対して、モノマー：界面活性剤：水＝0.1～0.2：0.05～1：50～100のモル比となる混合溶液に、反応前駆体を含む溶液を滴下することがより好ましい。

上記重合工程の重合条件について以下に説明する。重合を行う重合温度の下限值としては、40℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましく、80℃以上が特に好ましい。重合温度が40℃よりも低い場合には、重合が不十分となり、目的とするナノチューブ状構造体を得ることができなくなる恐れがある。一方、重合を行う重合温度の上限値としては、200℃以下がより好ましく、140℃以下がさらに好ましく、100℃以下が特に好ましい。重合温度が200℃よりも高い場合には、反応前駆体が分解する場合がある。なお、上記重合工程は、加圧条件下で行ってもよい。この加圧条件は、使用するモノマー、アルデヒドモノマー、界面活性剤の種類および量によって適宜設定すればよい。

また、重合時間としては、1～20時間の範囲内がより好ましく、6～20時間の範囲内がさらに好ましい。

上記重合工程において、上記反応前駆体を、モノマーと界面活性剤と水とからなる混合溶液中に滴下した後、水溶液、すなわち、反応前駆体を含む混合溶液を攪拌しながら、重合を行うことにより、内径が比較的広く、かつ、厚さが薄いフェノール系高分子ナノチューブを得ることができる。上記攪拌しながらとは、例えば、マグネチックスターラー等の強攪拌することができる機械を用いて、より好ましくは100rpm以上、さらに好ましくは、500rpm以上で一様に攪拌することである。

80℃以上、かつ、上記条件で攪拌しながら重合反応を行うことにより、両末端が開放された（開いている）形状のフェノール系高分子ナノチューブを得ることができる。具体的には、内径が略1.5～5nmの範囲内で、厚さが略1.5～2.5nmの範囲内のフェノール系高分子ナノチューブを得ることができる。

一方、上記重合工程において、上記反応前駆体を、モノマーと界面活性剤と水とからなる混合溶液中に滴下した後、水溶液、すなわち、反応前駆体を含む水溶液を非攪拌下で、重合を行うことにより、内径が比較的広く、かつ、厚さが厚いフェノール系高分子ナノチューブを得ることができる。具体的には、例えば、内径が略1.5～2.5nmの範囲内で、厚さが略1.5～2.5nmの範囲内である、両末端の少なくとも一方が、閉じた形状をしているフェノール系高分子ナノチューブを得ることができる。上記攪拌操作を行わない場合、混合溶液中の鑄型（界面活性剤）となる棒状ミセル近傍に反応前駆体が過剰に供給され、その結果、チューブ状構造体の厚さ（肉厚）が厚くなり、さらには末端が閉じたチューブが得られる。

なお、重合工程を行う前に、予備重合工程を行ってもよい。上記予備重合工程とは、重合工程にて重合する重合温度よりも低い温度で重合する工程を示す。

このようにして得られた固体生成物を遠心分離して、洗浄し、減圧乾燥を行うことにより本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブを製造することができる。

以上のように、本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、1種以上のモノマー（フェノール類）またはその誘導体と1種以

上のアルデヒドモノマー（アルデヒド類）との共重合体を骨格成分とする特定寸法のナノチューブであり、その構成は、フェノール類とアルデヒド類とに関しても、組成的に多様な組み合わせがある。また、モノマーに予め付加反応等により、他の置換基等を導入した後、上記工程により、フェノール系高分子ナノチューブを製造してもよい。さらに、得られたフェノール系高分子ナノチューブの骨格組織中に、付加反応等の操作によって他の置換基を導入してもよい。

また、本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブの製造方法は、モノマー（フェノール類）とアルデヒドモノマー（アルデヒド類）とのそれぞれ1種類以上を、塩基性縮合剤（アルカリ触媒）のもとで反応させてできる低重合度の共重合体（前駆体）を強アルカリ（強塩基）によってイオン化（アニオン化）した後、1種類以上の上記モノマーと1種類の界面活性剤を含む水溶液に加え、鋳型（界面活性剤）の存在下での重合反応させることによって特定寸法のナノチューブを誘導するというものである。従って、ナノチューブを構築するための各段階での最適反応温度や反応混合物組成も対象とするモノマー種や用いる界面活性剤の特性によって多様に変化する。

本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブは、高分子チューブという特異な形状と細孔の微細性、共役二重結合など構成成分の結合特性等に起因する、優れた分子ふるい、物質分離、物質の輸送、物質の貯蔵、イオン伝導、電気伝導または電気絶縁性、特定分子に対する選択的吸着特性等の各種有用な機能を有している。そして、これら有用機能を発現させることにより、本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブを、例えば、高性能分離剤、吸着剤、物質貯蔵剤、生化

学成分分析マイクロチップ用分離剤、DNAチップ用DNAカプセル化材、チューブ状および繊維状カーボン材料の前駆体、チューブ状、ワイヤ状、繊維状等の特異形状を有する無機・金属・高分子材料製造用鋳型剤、分子素子、燃料電池用電解質等の工業的、および、医療・バイオ技術的にも極めて重要な各種用途に使用することができる。

具体的には、本実施の形態にかかるフェノール系高分子ナノチューブを、例えば、物質分離材として用いた場合には、上記ナノチューブの有する内径（例えば、内径2～4 nm）より小さい分子やイオンのみがチューブ内部に侵入できるため、ノニールフェノール、フタル酸エステル等の内分泌攪乱物質やアミノ酸のような仕較的サイズの小さい物質とタンパク質等の高分子量の物質との分離を容易に行うことができる。

また、上記高分子ナノチューブを、化学チップ用分離材として用いた場合には、上記ナノチューブの有する内径（例えば、内径2～4 nm）より小さい分子やイオンのみがチューブ内部に侵入できるため、DNA、たんぱく質あるいはその他の血液成分等の生化学成分を効果的、効率的に分離することができる。従って、これらの成分を含む多量の検体を一度に分析するためのたんぱく質チップ等の高性能マイクロチップを実現することができる。

また、上記高分子ナノチューブを、DNA成分を分析するためのDNAチップにおける参照用一本鎖DNAのカプセル化材として用いた場合には、参照用一本鎖DNAが上記ナノチューブの有する内径（例えば、内径2～4 nm）により参照分子鎖ごとに隔離されるため、参照用一本鎖DNAの極めて高密度の集積化が可能になると共に、隣接するDNA間の干渉による不確定性が除かれ、極めて高精度の識別が可能になる。

また、上記高分子ナノチューブを、物質貯蔵材として用いた場合には、上記ナノチューブの有する内径（例えば、内径 2 ～ 4 nm）より小さい、DNA 等の比較的大きい分子や水素等の小分子・イオンを有効に貯蔵することができる。

5 また、上記高分子ナノチューブを、炭素材料の前駆物質として用いた場合には、その微細かつ特異な形状のために、チューブ状、ワイヤ状もしくは繊維状形態を有する新規な炭素材料の製造を可能にすることができる。

10 また、上記高分子ナノチューブを、鋳型材として用いた場合には、その微細かつ特異な形状のために、チューブ状、ワイヤ状もしくは繊維状形態を有する無機、金属、または高分子材料の製造を可能にすることができる。

15 また、上記高分子ナノチューブを、電子回路用素子として用いた場合には、その微細形状と結合の共役性に起因する電気伝導性のために、超高集積化電子回路用分子素子として機能することができる。

 また、上記高分子ナノチューブに、スルホ基等の置換基を導入し、これを電解質として用いた場合には、ナノチューブ構造の内壁面に沿ってプロトンの伝導パスが形成され、燃料電池用電解質としての機能を発現させることができる。

20 従って、本発明の内径 1.5 ～ 5 nm、厚さ 1.5 ～ 5 nm、長さ 10 nm 以上の形状を有する、フェノール系高分子ナノチューブの構造は、有機ナノ多孔体に関する従来技術と比べて、本質的に異なるものである。

〔実施例〕

以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は

これらの実施例および比較例に限定されるものではない。

〔実施例 1〕

フェノール、フルフラールおよび水酸化ナトリウムを 1 : 2 : 0.05 のモル比で混合し、攪拌しながら 80℃ で 15 時間反応させた（反応工程）。

そして、得られた溶液状生成物（前駆体）の混合溶液に 5 モル／1 水酸化ナトリウム水溶液を加えた（処理工程）。加える液量は、混合溶液中に含まれる水酸化ナトリウムの全量とフェノール量とが等モルになるように調節した。これにより反応前駆体を含む溶液を得た。

次に、この反応前駆体を含む溶液を、フェノール、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）および水の 0.15 : 0.1 : 80（モル比）混合水溶液に滴下して、反応液に含まれるフェノール、フルフラール、CTAB および水のモル比を 1.15 : 2 : 0.1 : 90.6 とした。そして、該反応液を攪拌しながら 80℃ で 6 時間反応させた（重合工程）。

得られた固相を遠心分離した後、洗浄し、減圧乾燥を行うことにより、固体生成物（以下、80℃生成物と称する）を得た。得られた 80℃生成物を、透過型電子顕微鏡を用いて観察すると、この 80℃生成物は、外径約 6 nm、内径約 3 nm のチューブ状粒子を主要相とすることがわかった（図 1（a）参照）。また、上記 80℃生成物の XRD パターンから、チューブ状構造を有しないヘキサゴナル構造体に代わってナノチューブ状構造体が成長し、ヘキサゴナル構造体特有の $d = 3.4 \text{ nm}$ ピークがほとんど消失していることを確認するとともに、チューブ状構造体が生成されていることを確認した（図 2 の b）。また、80℃生成

物は、図3 (a) に示すNMRスペクトルを与え、該NMRスペクトルのシグナルa～kが図3 (b) に示す各プロトンに帰属されると共に、生成物の平均骨格組成を図3 (c) のように仮定して、 $x = 0.5$ と見積った。さらに、この80℃生成物は、フェノール1モルに対して0.

5 18モルのセチルトリメチルアンモニウム（界面活性剤）成分を含んでおり、赤外吸収スペクトルによってもセチルトリメチルアンモニウム成分の存在を確認した（図4のb）。これにより、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブが得られたことが分かる。

〔実施例2〕

10 上記重合工程を40℃で行った以外は、実施例1と同様にして、固体生成物（以下、40℃生成物と称する）を得た。そして、40℃生成物を、透過型電子顕微鏡を用いて観察すると、主要生成物であるヘキサゴナル構造体に一部チューブ状構造体が混在した混合物であることが確認された（図1 (b) 参照）。また、得られた固体生成物の大部分がヘキサ

15 サゴナル構造のため、そのXRD回折図形においては、格子定数 $a = 3.9 \text{ nm}$ のヘキサゴナル構造の100回折線に相当する $d = 3.4 \text{ nm}$ の長周期ピークが得られた（図2のa）。

〔実施例3〕

実施例1と同一の手順（反応工程および処理工程）、同一の条件で調製した反応前駆体溶液を、フェノール、セチルトリメチルアンモニウム

20 ブロミド（CTAB）および水の0.15 : 0.1 : 80（モル比）混合水溶液に攪拌しながら滴下し、反応混合物のフェノール、フルフラール、CTABおよび水の全仕込みモル比を1.15 : 2 : 0.1 : 90.6とした後、攪拌せずに103℃で6時間反応させた。

得られた固相を遠心分離、洗浄し、減圧乾燥を行い、固体生成物（以下、 103°C 生成物と称する）を得た。この 103°C 生成物を、透過型電子顕微鏡を用いて観察すると、平均外径 10 nm 、内径約 2 nm 、肉厚約 4 nm で末端閉鎖型のチューブ状粒子を主要相とすることがわかった（図1（c）参照）。これは、同生成物のXRD回折図形において、格子定数 $a = 3.9\text{ nm}$ のヘキサゴナル構造体に由来する $d = 3.4\text{ nm}$ ピークが極めて微弱であることから確認できる（図2のc）。すなわち、大部分がチューブ状構造体である。さらに、セチルトリメチルアンモニウム成分に帰属される赤外吸収の強度が著しく低下していることから（図4のc）、チューブ状構造体の肉厚の増大に対応して界面活性剤含有率が減少していることもわかった。これにより、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブが得られたことが分かる。

〔実施例4〕

界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミドの代わりにセチルアミンを用いて、実施例1と同一の手順（反応工程、処理工程および重合工程）、同一の原料混合比、反応温度、反応時間の条件下でフェノールフルフラール系の重合反応を行い、固体生成物を得た（セチルアミン系 80°C 生成物）。透過型電子顕微鏡による観察より、このセチルアミン系 80°C 生成物は、外径約 6 nm 、内径約 3 nm のチューブ状粒子を主要相とすることがわかった（図1（d）参照）。これは、同生成物のXRD回折図形において、格子定数 $a = 2.5\text{ nm}$ のヘキサゴナル構造体に由来する $d = 2.2\text{ nm}$ ピークが極めて微弱であることから確認できる（図2のd）。しかも、その赤外吸収スペクトルにおいて、セチルトリメチルアンモニウム成分に帰属される吸収が全く認めら

れないことから（図4のd）、得られた固体生成物は、鑄型としての界面活性剤成分を含まない、中空のナノチューブであることを示している。これにより、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブが得られたことが分かる。

5 〔実施例5〕

フェノール、ホルムアルデヒドおよび水酸化ナトリウムを1 : 2 : 0.2のモル比で混合し、攪拌しながら80℃で2時間反応させた後、得られた溶液状生成物に5M水酸化ナトリウム水溶液を加えた。加える液量は、フェノール1モルに対して、混合溶液中の水酸化ナトリウムの全量が0.75モルなるように調節した。ついで、この反応前駆溶液を、フェノール、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）および水の0.15 : 0.1 : 80（モル比）混合水溶液に滴下して、反応混合物のフェノール、ホルムアルデヒド、CTABおよび水の全仕込みモル比を1.15 : 2 : 0.1 : 86.1とし、攪拌しながら、40℃で1時間予備反応させた後、引き続き80℃で6時間反応させた。得られた固相を遠心分離、洗浄し、減圧乾燥を行い、固体生成物を得た。このXRD回折図形（図示しない）には、格子定数 $a = 4.2 \text{ nm}$ のヘキサゴナル構造の100回折線に相当する $d = 3.6 \text{ nm}$ ピークが認められた。さらに、透過型電子顕微鏡による観察より、この固体生成物は、外径約6 nm、内径約3 nmのチューブ状粒子とヘキサゴナル構造体の混合物であることが確認された。また、これにより、本発明にかかるフェノール系高分子ナノチューブが得られたことが分かる。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにする

ものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

5 産業上の利用の可能性

本発明は、高性能分離剤、吸着剤、物質貯蔵剤、生化学成分分析マイクロチップ用分離剤、DNAチップ用DNAカプセル化材、チューブ状および繊維状カーボン材料の前駆体、チューブ状、ワイヤ状、繊維状等の特異形状を有する無機・金属・高分子材料製造用鑄型剤、分子素子、燃料電池等に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも
1種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも1種類のア
5 ルデヒドモノマーとの共重合体を含み、

内径が1.5～5 nmの範囲内であり、かつ、厚さが1.5～5 nm
の範囲内であることを特徴とするフェノール系高分子ナノチューブ。

2. 上記厚さが1.5～2.5 nmの範囲内であることを特徴とする
請求項1記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

10 3. 上記内径が1.5～2.5 nmの範囲内であり、厚さが3～5 nm
の範囲内であるとともに、末端の少なくとも一方が閉じていることを
特徴とする請求項1記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

4. 長さが10 nm以上であることを特徴とする請求項1、2または
3記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

15 5. 分離剤、吸着剤または貯蔵剤として用いられることを特徴とする
請求項1～4のいずれか1項に記載のフェノール系高分子ナノチューブ
。

6. DNAチップまたはタンパク質チップのマイクロチップ用分離剤
として用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載
20 のフェノール系高分子ナノチューブ。

7. 参照用一本鎖DNAを個別に隔離するためのカプセル化材として
用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフェ
ノール系高分子ナノチューブ。

8. チューブ状または繊維状カーボン材料の前駆体として用いられる

ことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

9. チューブ状、ワイヤ状または繊維状の形状を有する無機、金属、または高分子材料を製造するための鑄型剤として用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

10. 電子回路用分子素子として用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

11. 燃料電池用電解質として用いられることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフェノール系高分子ナノチューブ。

12. 塩基性縮合剤の存在下で、フェノールおよびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーと、アルデヒド類から選ばれる少なくとも 1 種類のアルデヒドモノマーとを反応させる反応工程と、

上記反応工程によって得られた前駆体を強塩基で処理する処理工程と、

上記処理工程によって得られた反応前駆体を、上記モノマーとアルキルアンモニウム塩およびアルキルアミンからなる群より選ばれる 1 種類の界面活性剤とを含む水溶液に滴下して重合させる重合工程とを含むことを特徴とするフェノール系高分子ナノチューブの製造方法。

13. 上記重合工程では、上記水溶液を攪拌しながら重合することを特徴とする請求項 12 記載のフェノール系高分子ナノチューブの製造方法。

14. 上記重合工程では、上記水溶液の液温を 40 ～ 200℃ の範囲

内で重合することを特徴とする請求項12または13記載のフェノール系高分子ナノチューブの製造方法。

図 1(b)

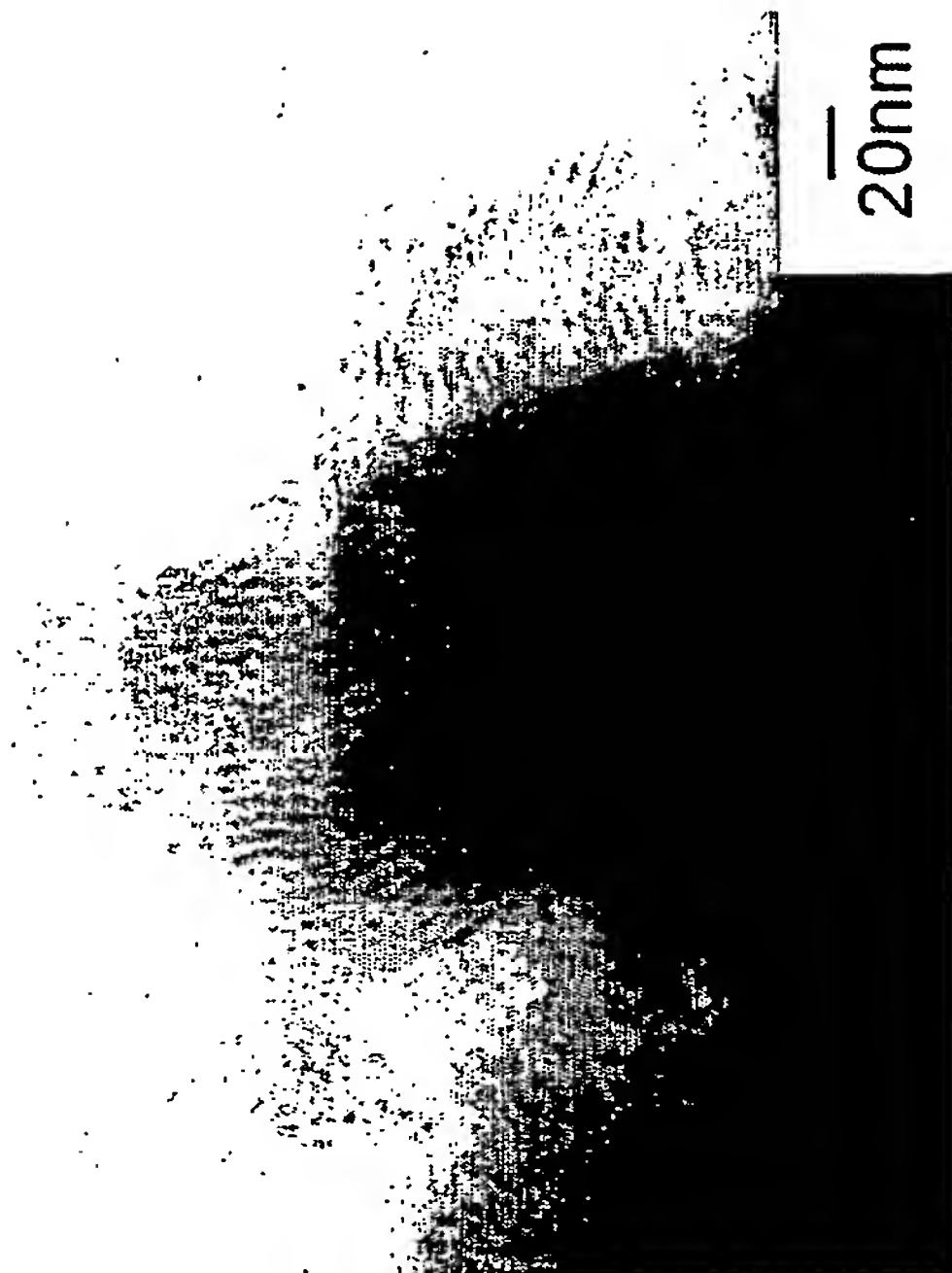


図 1(d)

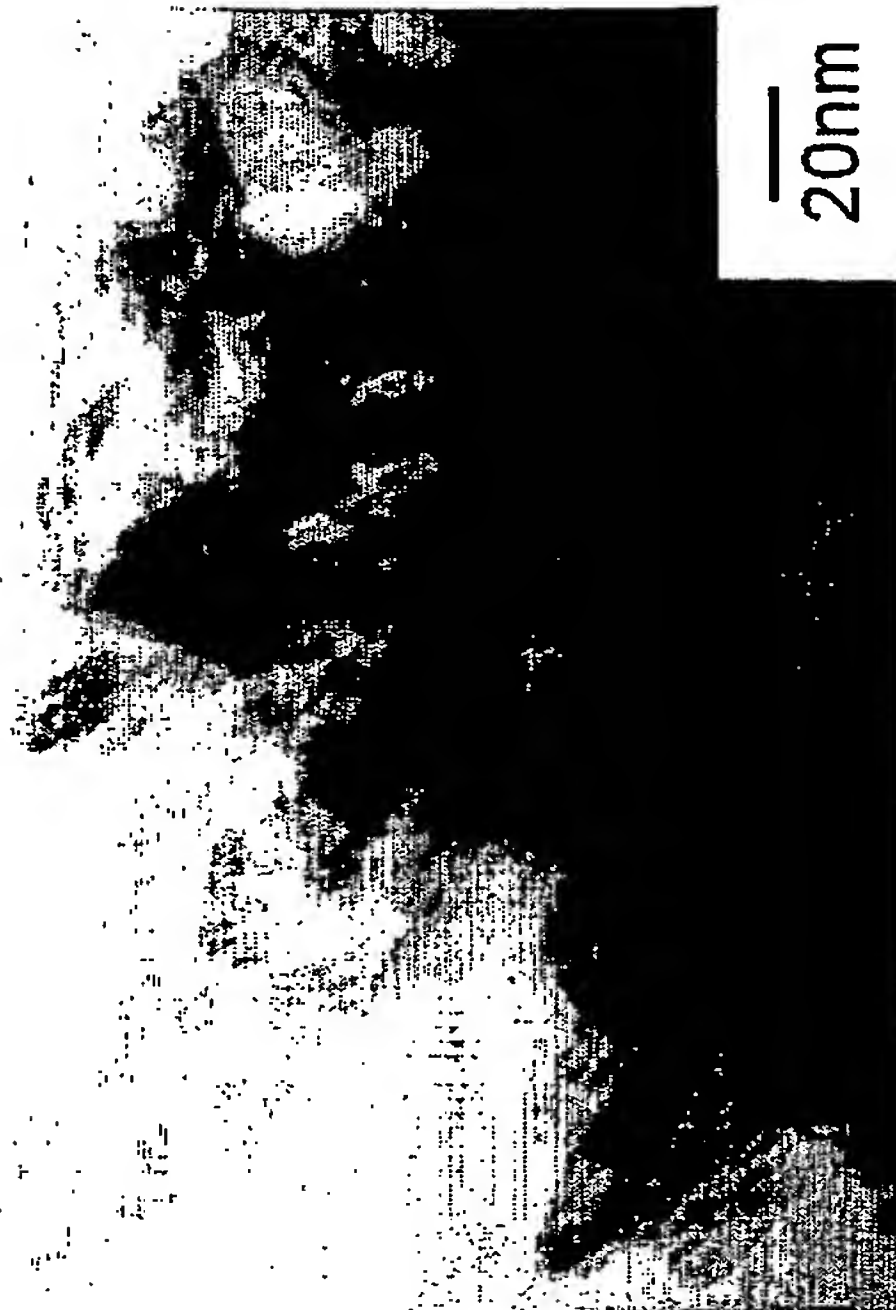
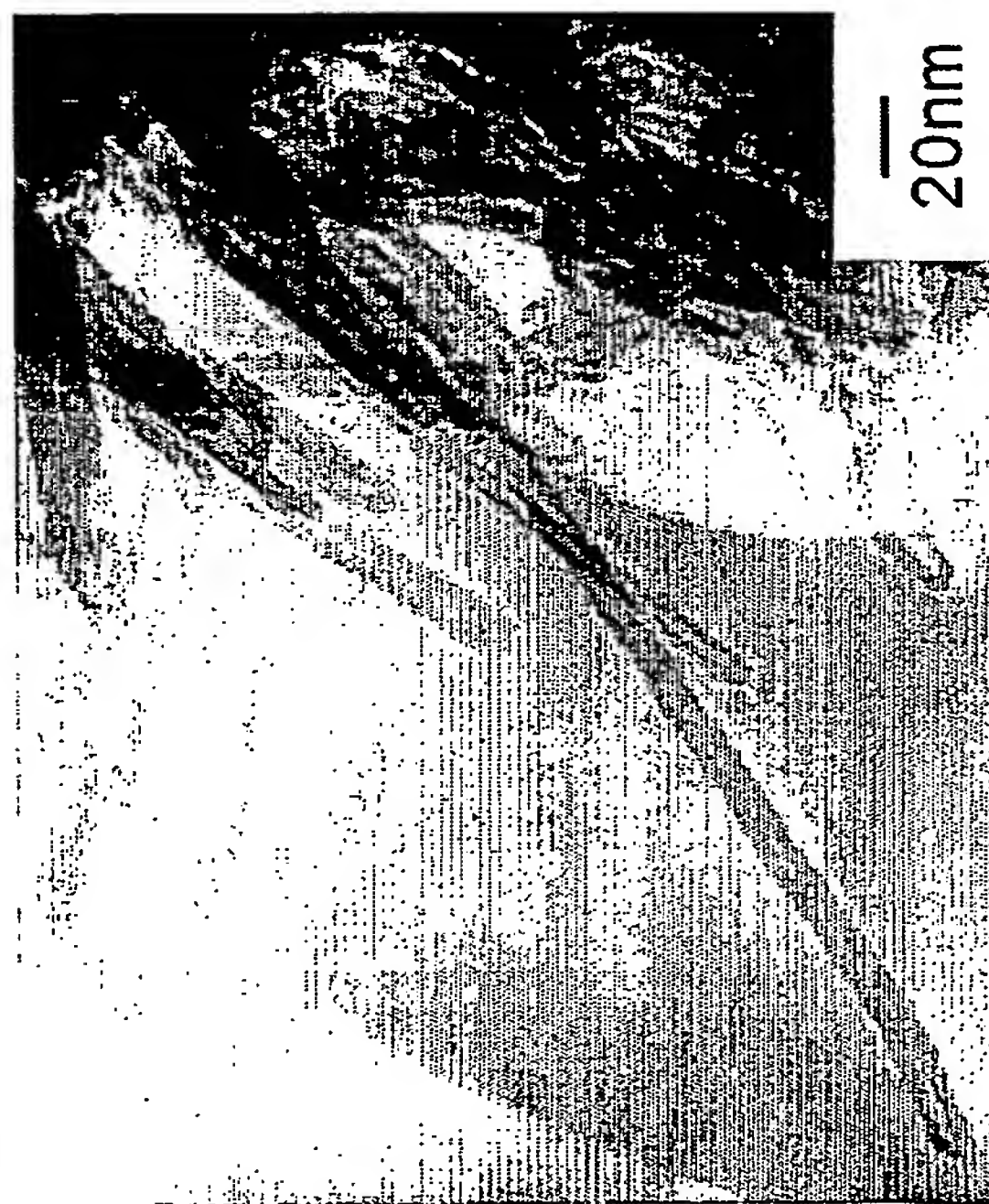


図 1(a)

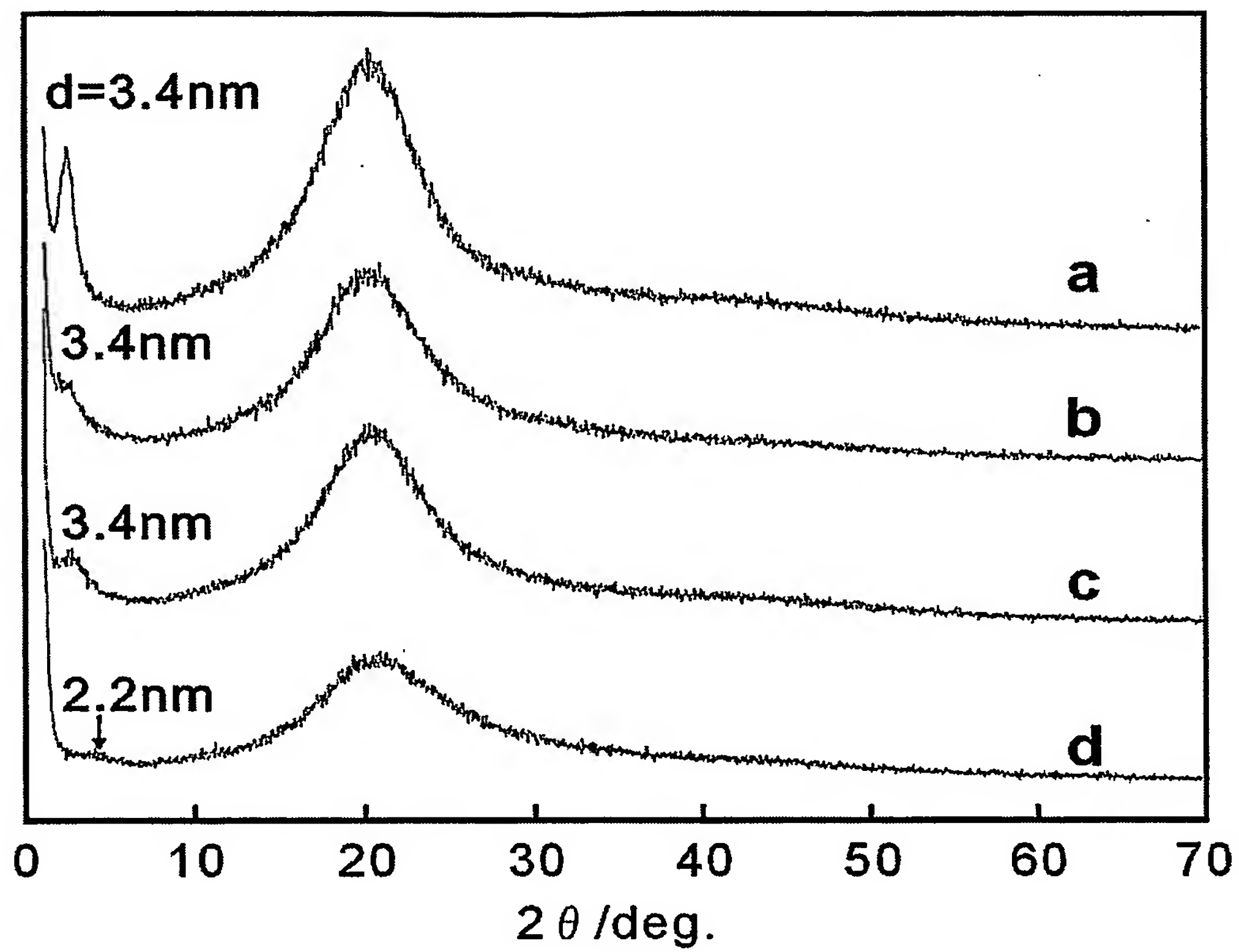


図 1(c)



2/4

図 2



3/4

図 3 (a)

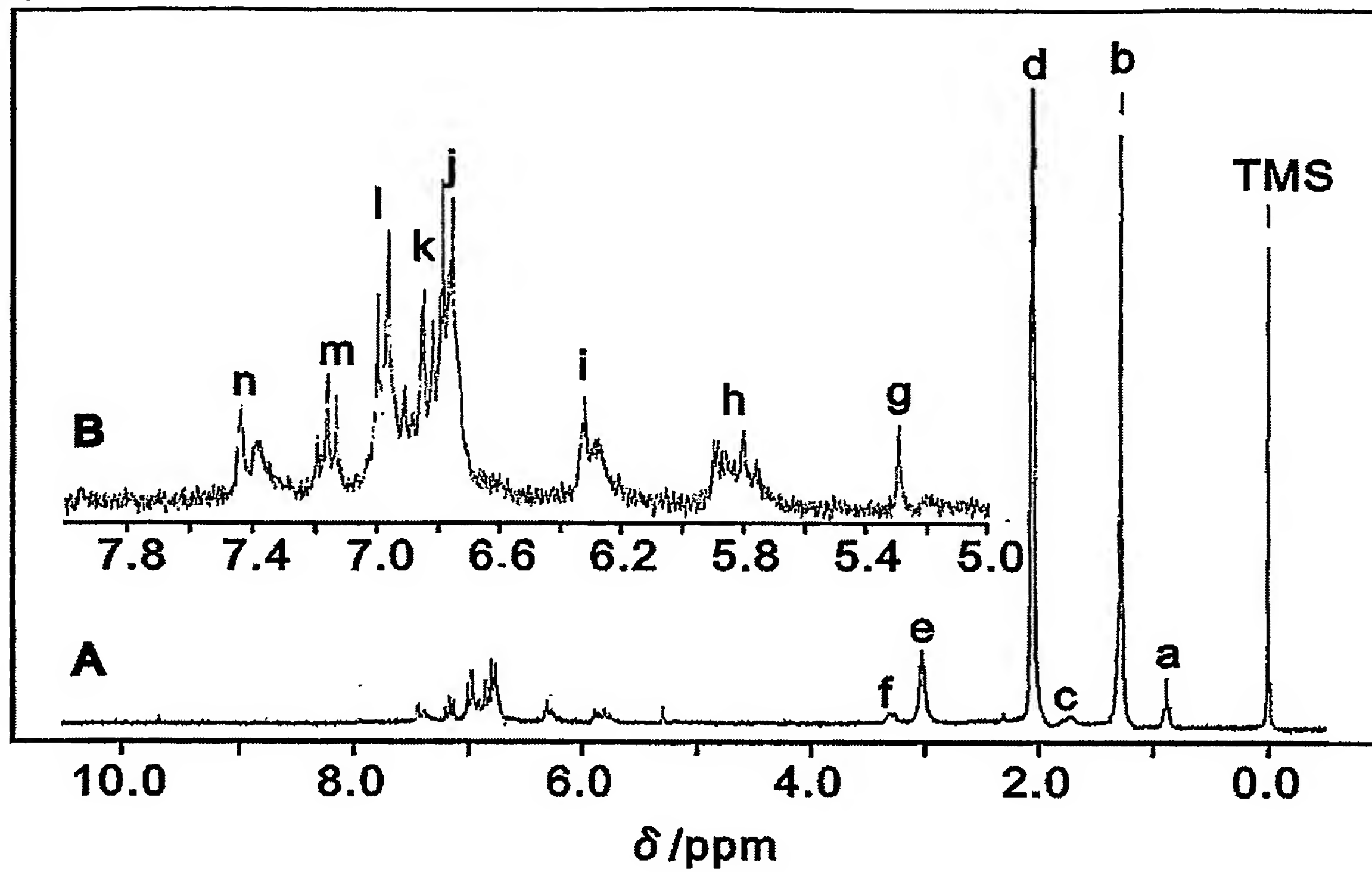


図 3 (b)

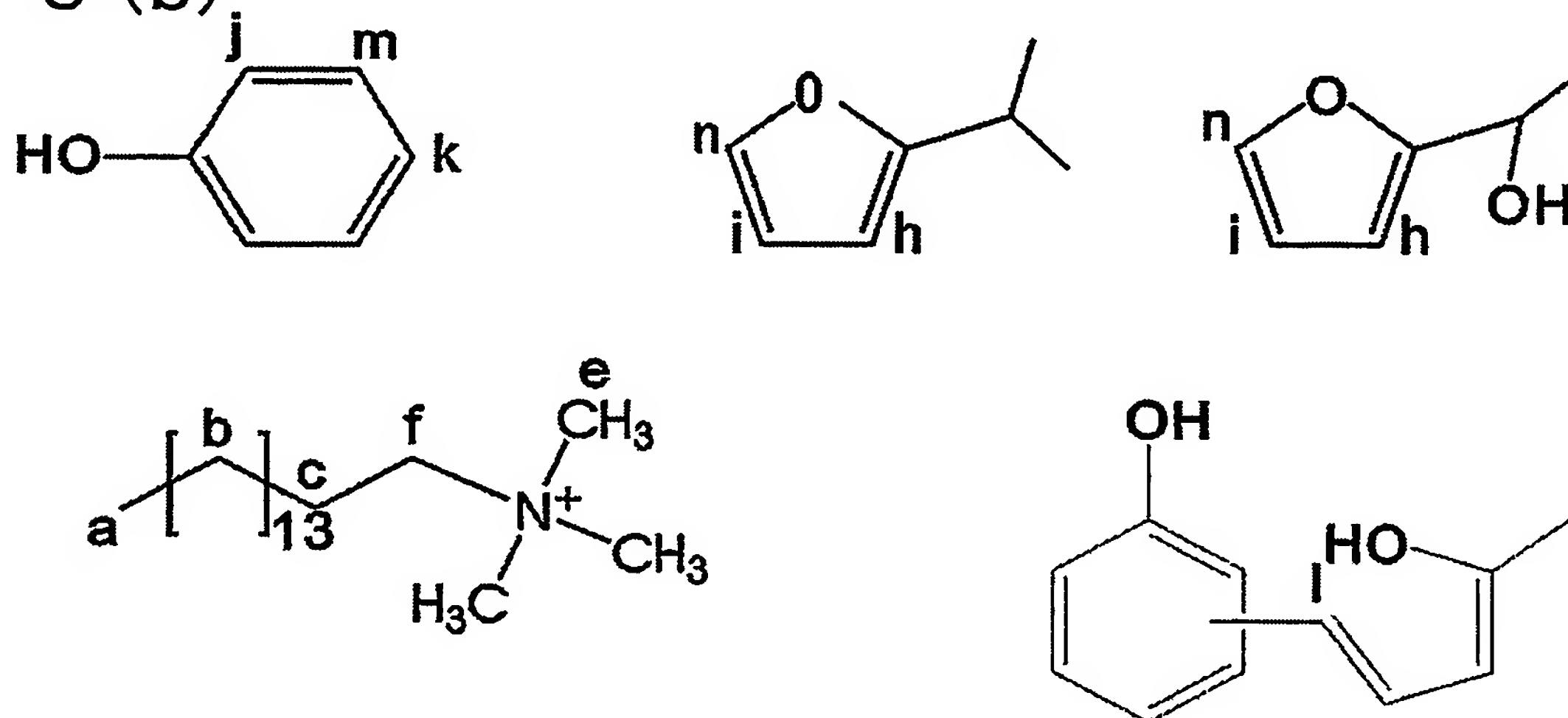
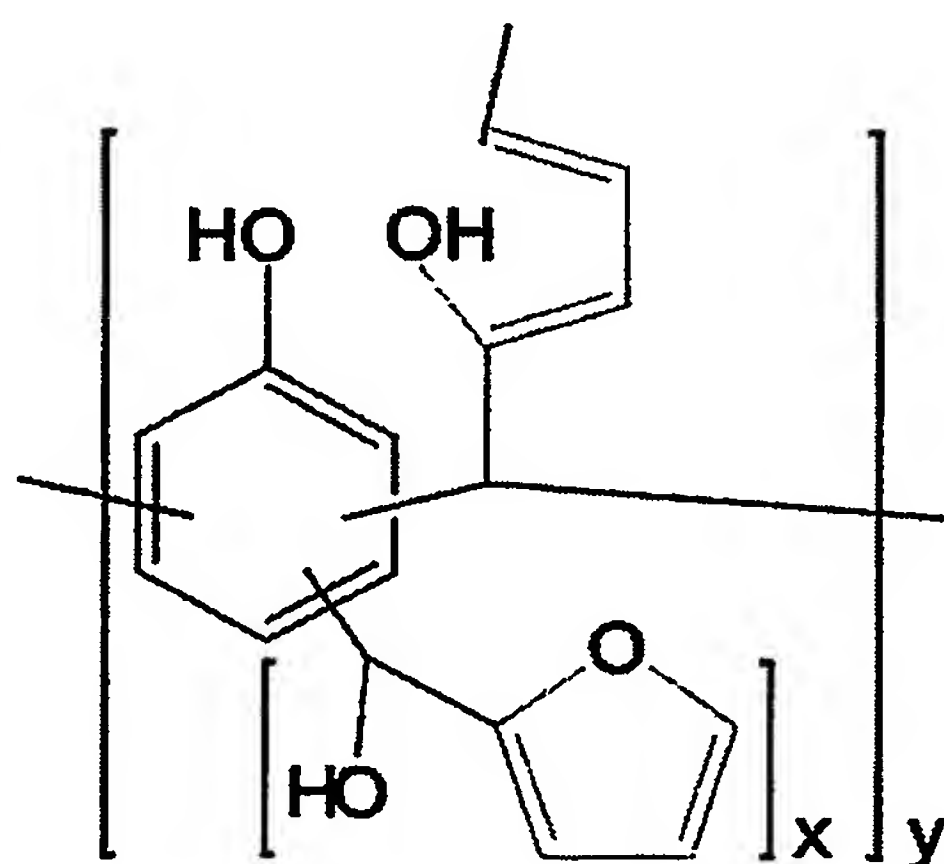
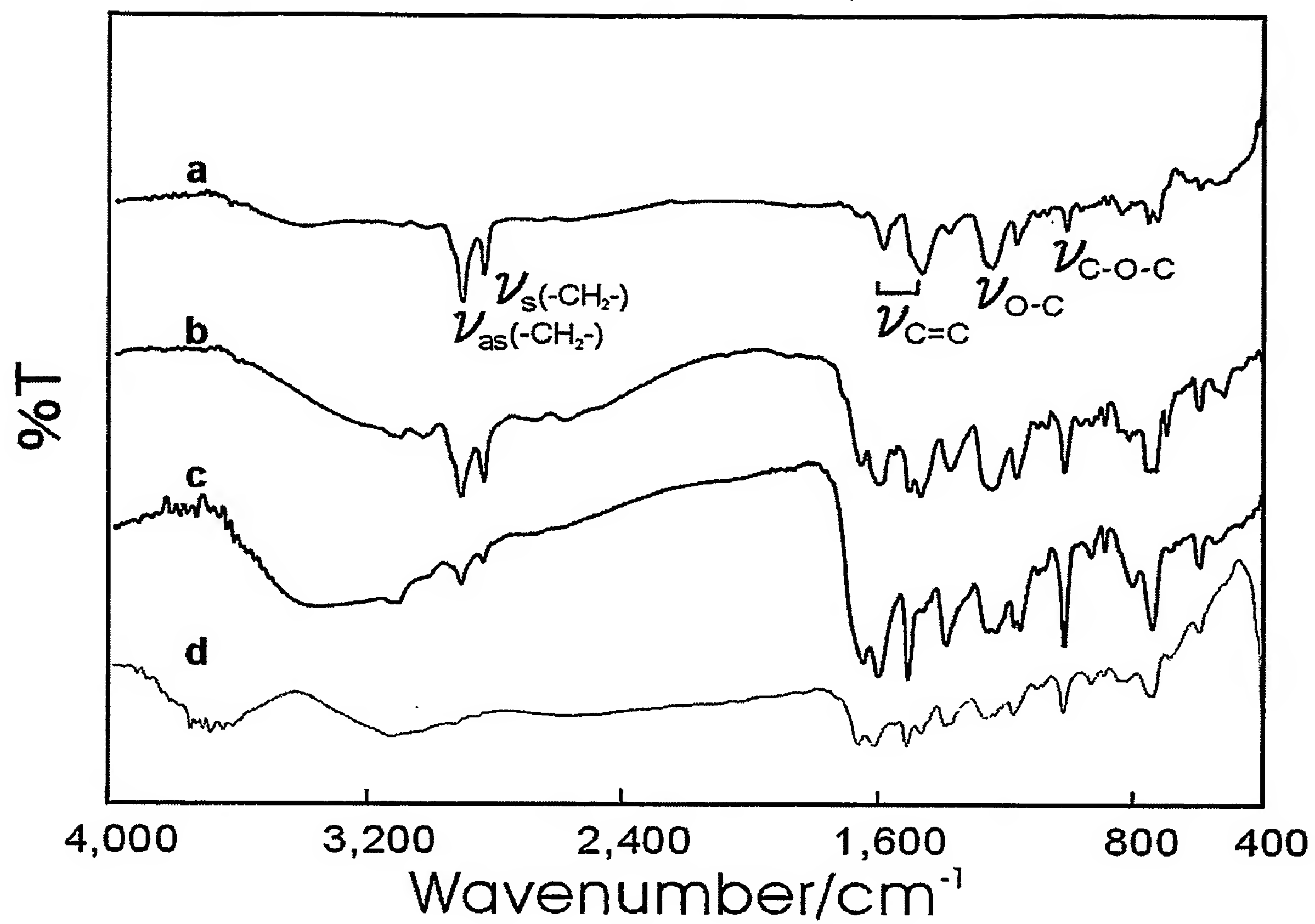


図 3 (c)



4/4

図 4



特許協力条約に基づく国際出願願書

YG2002-53PCT

原本（出願用） - 印刷日時 2003年03月04日 (04.03.2003) 火曜日 13時02分32秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）	本国際出願に関し、 科学技術振興事業団は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i) VIII-5-1 (ii) VIII-5-1 (iii) VIII-5-1 (iv)	開示の種類 開示の日付： 開示の名称： 開示の場所：	刊行物 2002年03月11日 (11.03.2002) 「日本化学会第81春季年会 2002年 講演予稿集 I」 (3C6-02)
VIII-5-1 (i) VIII-5-1 (ii) VIII-5-1 (iii) VIII-5-1 (iv)	開示の種類 開示の日付： 開示の名称： 開示の場所：	刊行物 2002年03月11日 (11.03.2002) 「日本化学会第81春季年会 2002年 講演予稿集 I」 (3C6-03)
VIII-5-1 (i) VIII-5-1 (ii) VIII-5-1 (iii) VIII-5-1 (iv)	開示の種類 開示の日付： 開示の名称： 開示の場所：	刊行物 2002年07月17日 (17.07.2002) 「第23回フラレン・ナノチューブ総合シンポジウム 講演要旨集」 (P48)
VIII-5-1 (i) VIII-5-1 (ii) VIII-5-1 (iii) VIII-5-1 (iv)	開示の種類 開示の日付： 開示の名称： 開示の場所：	刊行物 2002年07月19日 (19.07.2002) 「第39回 化学関連支部合同九州大会 講演予稿集」 (P216)
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のため になされたものである。：	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G8/04, B82B1/00, B01J20/26, G01N37/00, G01N33/53,
C01B31/02, H01L29/28, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G8/00-8/38, B82B1/00, B01J20/26, G01N37/00,
G01N33/53, C01B31/02, H01L29/28, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), CA (STN), WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A Y	Masafumi UOTA, Daisuke FUJIKAWA, Shinji MOURI, Masako KUROKI, Katsuya KAIKAKE, Mitsunori YADA, Masato MACHIDA and Tsuyoshi KIJIMA, "Synthesis of Phenol/Furfural Polymer Nanotubes", Dai 23 kai Fullerene-Nanotubes Sogo Symposium Koen Yoshishu, 17 July, 2002 (17.07.02), page 48; full text	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11
X A Y	Daisuke FUJIKAWA, Masafumi UOTA, Mitsunori YADA, Masahito MACHIDA, Tsuyoshi KIJIMA, "Phenol/ Furfural-kei Nanotubes no Igata Gosei to Tokusei", Kagaku Kanren Shibu Godo Kyushu Taikai Koen Yokoshu, 19 July, 2002 (19.07.02), Vol.39, page 216, full text	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 June, 2003 (04.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A Y	Daisuke FUJIKAWA, Masafumi UOTA, Mitsunori YADA, Masahito MACHIDA, Tsuyoshi KIJIMA, "Phenol/Furfural-kei Nanotubes no Igata Gosei to Tokusei (1)", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 11 March, 2002 (11.03.02), Vol.81, No.1, page 194, ISSN 0285-7626, full text	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11
X A Y	Daisuke FUJIKAWA, Masafumi UOTA, Mitsunori YADA, Masahito MACHIDA, Tsuyoshi KIJIMA, "Phenol/Furfural-kei Nanotubes no Igata Gosei to Tokusei (2)", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 11 March, 2002 (11.03.02), Vol.81, No.195, ISSN 0285-7626, full text	1, 2, 4 3, 6, 7, 12-14 5, 8-11
Y	JP 2001-860 A (Toyota Motor Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Page 3, left column, lines 19 to 21 (Family: none)	5
Y	JP 2002-173308 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claim 2 (Family: none)	8
Y	JP 2000-203826 A (Japan Science and Technology Corp.), 25 July, 2000 (25.07.00), Page 2, right column, lines 24 to 26 (Family: none)	9
Y	JP 8-325195 A (NEC Corp.), 10 December, 1996 (10.12.96), Page 2, right column, lines 8 to 10 (Family: none)	9
Y	JP 2000-156423 A (International Business Machines Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims 1 to 4 & KR 315845 B & US 6472705 B1	10
Y	JP 2002-75420 A (Sony Corp.), 15 March, 2002 (15.03.02), Claims 1, 22 to 28 (Family: none)	11
A	JP 2001-114852 A (Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claim 1 (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02603

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-164709 A (Unilever N.V.), 25 June, 1990 (25.06.90), Claims (1), (7) & GB 8824780 A & DE 68908994 A1 & CA 2000994 A & EP 365327 A2	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷C08G 8/04, B82B 1/00, B01J 20/26, G01N 37/00,
G01N 33/53, C01B 31/02, H01L 29/28, H01M 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷C08G 8/00-8/38, B82B 1/00, B01J 20/26, G01N 37/00,
G01N 33/53, C01B 31/02, H01L 29/28, H01M 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)
CA (STN)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A Y	UOTA Masafumi, FUJIKAWA Daisuke, MOURI Shinji, KUROKI Masako, KAIKAKE Katsuya, YADA Mitsunori, MACHIDA Masato and KIJIMA Tsuyoshi, 'Synthesis of Phenol/Furfural Polymer Nanotubes', 第23回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集, 2002. 07. 17, p. 48, 全文	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11
X A Y	藤川大輔, 魚田将史, 矢田光徳, 町田正人, 木島剛, 'フェノール/フルフラール系ナ ノチューブの鋳型合成と特性', 化学関連支部合同九州大会講演予稿集, 2002. 07. 19, Vol. 39, p. 216, 全文	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官 (権限のある職員)
關 政 立

4 J

3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A Y	藤川大輔, 魚田将史, 矢田光徳, 町田正人, 木島剛, 'フェノール/フルフラール系ナ ノチューブの鋳型合成と特性(1)', 日本化学会講演予稿集, 2002. 03. 11, Vol. 81, No. 1, p. 194, ISSN 0285-7626, 全文	1, 2, 4, 12-14 3, 6, 7 5, 8-11
X A Y	藤川大輔, 魚田将史, 矢田光徳, 町田正人, 木島剛, 'フェノール/フルフラール系ナ ノチューブの鋳型合成と特性(2)', 日本化学会講演予稿集, 2002. 03. 11, Vol. 81, No. 1, p. 195, ISSN 0285-7626, 全文	1, 2, 4 3, 6, 7, 12-14 5, 8-11
Y	JP 2001-860 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 01. 09 第3頁左欄第19-21行 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2002-173308 A (三菱化学株式会社) 2002. 06. 21 請求項2 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2000-203826 A (科学技術振興事業団) 2000. 07. 25 第2頁右欄第24-26行 (ファミリーなし)	9
Y	JP 8-325195 A (日本電気株式会社) 1996. 12. 10 第2頁右欄第8-10行 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2000- 156423 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンス・コーポレーション) 2000. 06. 06 請求項1-4 & KR 315845 B & US 6472705 B1	10
Y	JP 2002-75420 A (ソニー株式会社) 2002. 03. 15 請求項1, 22-28 (ファミリーなし)	11
A	JP 2001-114852 A (群栄化学工業株式会社) 2001. 04. 24 請求項1 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2-164709 A (ユニバー・ナムローゼ・ベンノトシャープ) 1990. 06. 25 特許請求の範囲(1), (7) & GB 8824780 A & DE 68908994 A1 & CA 2000994 A & EP 365327 A2	1-14